

ОБЩАЯ РАДИОХИМИЯ

Общая радиохимия – раздел радиохимии, в котором изучаются закономерности и особенности поведения радионуклидов в различных физико-химических процессах

СОСТОЯНИЕ ЭЛЕМЕНТА

Состояние элемента (физико-химическое состояние элемента) - совокупность всех форм его существования в данной фазе.

Состояние характеризуется:

- степенью окисления;
- химической формой;
- *в жидкой и газообразной фазах* - степенью дисперсности вещества;
- *твёрдой фазе* - положением его атомов в кристаллической решетке..

ВАЖНОСТЬ И СЛОЖНОСТЬ

проблемы:

Важность проблемы: поведение элемента в химических и физико-химических процессах определяется его состоянием

Сложность проблемы:

- для большинства систем, изучаемых в радиохимии, характерны высокие разбавления (до 10^{-14} - 10^{-13} М),
- проявляются специфические явления, связанные с радиоактивностью объектов исследования (радиолиз растворителя, самоокисление-самовосстановление под действием собственного излучения и т.п.).

СОСТОЯНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ: истинные растворы и радиоколлоиды

В жидкой фазе по степени дисперсности различают **истинные растворы и коллоидные растворы**

Истинные растворы - растворы, в которых растворенное вещество находится в виде ионов и молекул (сольватов (гидратов), обычных, смешанных, одно- и многоядерных комплексов (в т.ч. продуктов гидролиза)). Размеры частиц в соответствии с размерами ионов и молекул $\sim 10^{-8}$ см (радиус ядра U $1,5 \cdot 10^{-8}$ см).

Коллоидные растворы (радиоколлоиды) - растворы, в которых растворенное вещество находится в виде коллоидных частиц размером 10^{-7} — 10^{-5} см.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА радиоколлоидов

Возникновение коллоидных частиц в ультраразбавленных растворах зависит в основном от физико-химических свойств элемента, а не от его радиоактивности. В аналогичных условиях как радиоактивные, так и стабильные атомы данного элемента образуют близкие по природе коллоиды.

В результате образования коллоидов (в том числе, радиоколлоидов) поведение атомов меняется:

- скорость участия в химических реакциях сильно уменьшается;
- поведение в физико-химических процессах коллоидных частиц, образованных различными элементами, становится сходным, что позволяет даже говорить о **«потере химической индивидуальности»**.

РАДИОКОЛЛОИДЫ: истинные радиокolloиды и псевдорadiокolloиды

Коллоидные системы, в которых дисперсная фаза образована труднорастворимыми соединениями непосредственно самого радионуклида - **истинные радиокolloиды**

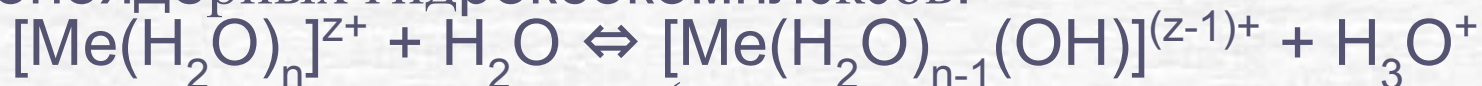
Коллоиды, являющиеся продуктами сорбции радионуклидов (или ионов и молекул, содержащих эти радионуклиды) на твёрдых ультрамикрочастицах, обычно присутствующих в растворе (кремнекислота, другие загрязнения) – **псевдорadiокolloиды (адсорбционные коллоиды)**

СОСТОЯНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: процессы гидролиза

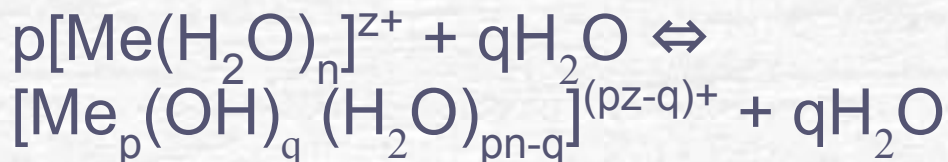
Водные растворы изучены гораздо лучше, чем органические.

В водных растворах происходит образование:

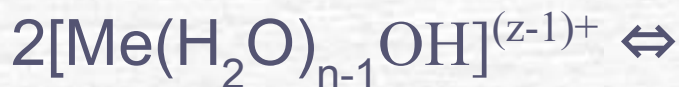
- моноядерных гидроксокомплексов:



- полиядерных комплексов (возможно при концентрациях элемента не менее 10^{-6} моль·дм⁻³)



- оксокомплексов



КРИТЕРИИ ОБРАЗОВАНИЯ

ИСТИННЫХ РАДИОКОЛЛОИДОВ

- достижение ПР соединения, образующего дисперсную фазу;
- достижения пороговой концентрации $C_{\text{пор}}$, начиная с которой становится возможной полимеризация продуктов гидролиза. $C_{\text{пор}} \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ М. Поскольку при разбавлении может меняться химическая форма вещества, для микроколичеств этот критерий более надежен;
- знак заряда – согласно правилу Бильтца в растворе не может быть двух разнозаряженных коллоидных частиц.

Размеры мицелл истинных и псевдорadioколлоидов

Степень дисперсности псевдорadioколлоидов значительно **ниже**, чем истинных радиоколлоидов.

Размеры мицелл псевдорadioколлоидов составляет десятки-сотни нанометров и определяются степенью дисперсности частиц загрязнений.

В истинных радиоколлоидах размеры мицелл 1-3 нанометра.

Факторы, влияющие степень коллоидообразования (1)

1. химическая природа элемента:

- для микроконцентраций **щелочных металлов** характерно ионное состояние. В присутствии большого количества загрязнений могут образоваться псевдоколлоиды, которые легко разрушаются при добавлении электролитов;
- для микроконцентраций **щелочно-земельных элементов** псевдоколлоидное состояние проявляется при $pH \geq 9$
- для микроконцентраций **элементов III-VI групп** характерно как ионное состояние, так и коллоидное различной природы и различной степени дисперсности. Из-за низкой скорости гидролиза возможно нахождение элемента одновременно в нескольких формах, отсутствие равновесия между формами, изменение состояния во времени.

Факторы, влияющие коллоидообразование (2)

2. состав жидкой фазы

- природа растворителя;
- рН раствора;
- природа и концентрация сторонних электролитов (комплексообразующее действие анионов, конкуренция катионов, влияние на строение двойного слоя частиц);
- наличие частиц загрязнений

3. возраст раствора (время хранения)

как правило доля коллоидного состояния **увеличивается** с возрастом гидролиз, выщелачивание кремнекислоты из стекла, изменение заряда частиц и пр.

4. воздействие радиоактивного излучения:

как правило, + **заряженные** коллоиды под воздействием излучения коагулируют, а отрицательно заряженные - стабилизируются

Задачи методов исследования состояния радионуклидов

1. Установить состояние радионуклидов в исследуемой фазе – определить присутствующие формы и распределение радионуклидов по этим формам.
2. Установить способы перевода радионуклидов в требуемую форму.

Выделяют две группы методов – прямые и косвенные.

Во всех исследованиях требуется тщательный контроль за *адсорбционными потерями* на стенках рабочих аппаратов путем составления **баланса активности**. Для устранения адсорбционных потерь проводят **предварительное насыщение** контактирующих поверхностей данным радионуклидом

Прямые методы исследования радиоколлоидов

Прямые методы – позволяют установить факт коллоидообразования и оценить степень дисперсности коллоидных частиц. Включают обычные методы коллоидной химии: диализ, ультрафильтрацию, центрифугирование и ультрацентрифугирование, диффузию, миграцию в электрическом поле, а также специфичный для радионуклидов *метод радиографии*. Прямые методы не дают ответа на вопрос о природе коллоидообразования (истинные или псевдо- радиоколлоиды)

Прямые методы - метод диализа

Мицеллы коллоидных систем в отличие от ионов и молекул не способны проникать через полупроницаемые мембраны. Это позволяет рассчитывать долю радиоактивного нуклида, находящегося в коллоидной форме, на основании измерения объемных активностей во внутренней и внешней ячейках диализатора после установления равновесия. Доля радиоактивного нуклида в коллоидной форме рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{A_{V_0}V_1 - A_{V_2}(V_2 + V_1)}{A_{V_0}V_1}$$

где - A_{V_0} - объемная активность раствора в первой ячейке; A_{V_2} - равновесная объемная активность раствора во второй ячейке, первоначально не содержащей радиоактивного нуклида; V_2 - объем раствора во второй ячейке диализатора; $A_{V_2}(V_2 + V_1)$ - общая активность радиоактивного нуклида в ионной форме.

Недостатком метода диализа является малая скорость установления равновесия процесса диализа (время установления равновесия составляет ~ 1 сутки) и ограниченная применимость его к изучению неустойчивых псевдоколлоидных систем из-за смещения равновесия процесса адсорбции во времени.

Прямые методы - метод ультрафильтрации

Исследуемый раствор пропускают через ультрафильтры. Обычно используют ультрафильтры из целлофана с диаметром пор 1—3 нм, через которые исследуемый раствор пропускают под давлением $(5—10) \times 10^2$ кПа, или биологические фильтры с размером пор от десятков до сотен нанометров. Доля радиоактивного нуклида в коллоидной форме рассчитывается по формуле

$$a = 1 - A_V/A_{V0},$$

где A_V и A_{V0} - объемные активности фильтрата и исходного раствора соответственно.

Метод ультрафильтрации более прост и удобен, чем метод диализа. Достоинством этого метода является возможность оценки размеров коллоидных частиц путем подбора фильтров с соответствующим диаметром пор.

Прямые методы - метод центрифугирования и ультрацентрифугирования

Мицеллы коллоидных систем осаждают под действием ускоряющих сил. Истинные коллоиды могут осаждаться при ускорениях $(2,5—5) \times 10^4$, т.е. только в ультрацентрифугах. Центрифуги со скоростью вращения 3000 — 6000 об/мин позволяют выделить лишь крупнодисперсные псевдоколлоиды. Доля радиоактивного нуклида в коллоидной форме рассчитывается по формуле

$$a = 1 - A_V/A_{V0},$$

где A_V и A_{V0} - объемные активности центрифугата и исходного раствора соответственно.

Прямые методы - метод диффузии

Метод основан на установлении связи между коэффициентом диффузии D и размерами частиц (уравнение Эйнштейна — Стокса):

$$D = RT / (6\pi N_A \eta r)$$

где D — коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$); T — абсолютная температура; R — газовая постоянная; N_A — постоянная Авогадро; η — коэффициент динамической вязкости среды ($\text{Па}\cdot\text{с}$); r — радиус частицы.

Для заряженных частиц различной формы аномально низкое значение коэффициента диффузии радиоактивных нуклидов может служить доказательством его коллоидного состояния.

Прямые методы - метод радиографии

К. Шамье, 1927

Каплю раствора подносят к фотоэмульсии

При однородном потемнении фотоэмульсии
– ионное/молекулярное состояние, при
неоднородном – коллоидное состояние

Для устранения адсорбционных искажений
раствор помещают на расстоянии 1-1,5 мм
от фотопластины в виде пленки на
платиновом кольце или в замороженной
капле.

Косвенные методы исследования радиоколлоидов

Косвенные методы – основаны на неодинаковом поведении ионов/молекул и коллоидных частиц в различных физико-химических процессах – в адсорбции (чаще всего – на стекле), в ионном и изотопном обмене, в электрохимических процессах

Косвенные методы - метод адсорбции

И.Е. Старик, 1930-1933 гг.

Идея метода – загрязнения в растворе чаще всего представлены частичками коллоидной кремневой кислоты. Точно такая же кремнекислота всегда присутствует в виде поверхностной пленки на стекле. Поэтому, изучая адсорбцию радионуклидов на стекле, можно смоделировать образование адсорбционных коллоидов.

Суть метода – изучение адсорбции радионуклидов на стекле в зависимости от состава раствора (например, pH) и сопоставление данных с результатами прямых методов исследования коллоидного состояния.

Критерий образования истинных радиоколлоидов – несовпадение областей проявления максимума адсорбционных свойств и коллоидообразования, установленного прямыми методами

Приемы, позволяющие установить природу коллоидного состояния (1)

Для определения природы коллоидного состояния радионуклидов (псевдо- или истинноколлоидное состояние) рекомендуют:

1. Изучение влияния концентрации радиоактивного нуклида на степень его коллоидообразования. Доля радиоактивного элемента, находящегося в состоянии истинного радиокolloида, с увеличением его концентрации *возрастает*. Для псевдордиокolloидов эта зависимость характеризуется *наличием максимума*, обусловленного насыщением адсорбционных центров.

Приемы, позволяющие установить природу коллоидного состояния (2)

2. Изучение влияния очистки растворителя на степень коллоидообразования. Для *истинных коллоидов* коллоидное состояние после очистки растворителя от загрязнений *не устраняется*. В случае псевдоколлоидного состояния радионуклида тщательная очистка растворителя (например, пропускание воды через мембраны с размерами пор 200-300 нм) *приводит к частичному или полному исчезновению коллоидного состояния*.

Приемы, позволяющие установить природу коллоидного состояния (3)

3. Использование метода адсорбции (на стекле) в сочетании с некоторыми другими методами.

При концентрациях радионуклидов

$$C \geq \sim 10^{-5} \text{ М}$$

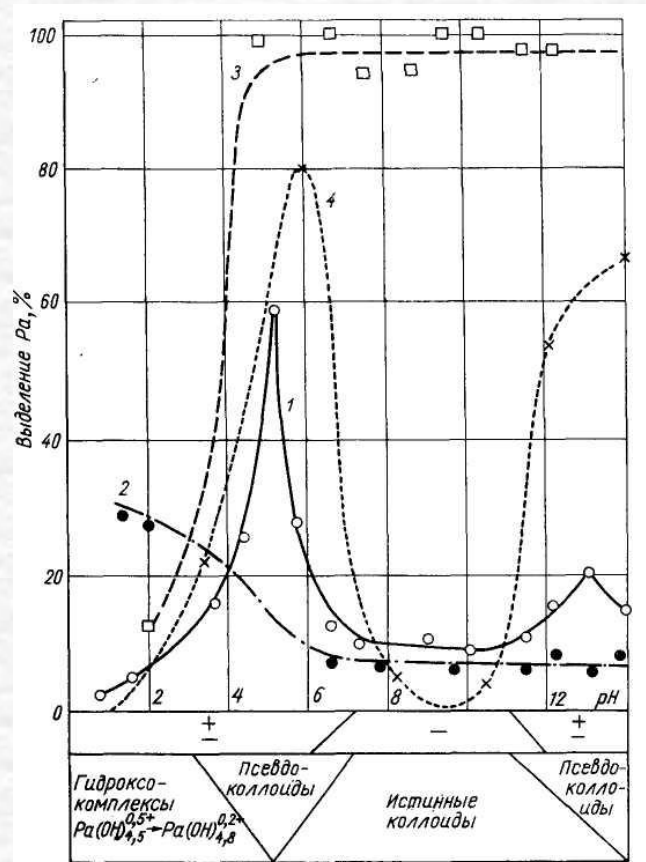
с образованием *псевдордиоколлоидов*
можно не считаться

Изучение состояния радионуклидов в растворе

Для изучения состояния радионуклидов в растворе необходимо использовать **совокупность** методов. В частности, для изучения коллоидов рекомендуют комбинацию:

- адсорбции,
- ультрафильтрации,
- центрифугирования,
- миграции в электрическом поле.

Результаты изучения состояния микроколичеств ^{233}Pa в водных растворах



- Состояние микроколичеств ^{233}Pa в водных растворах ($C_{\text{Pa}} = 10^{-12} \text{M}$):
- 1 — адсорбция на кварцевом стекле;
- 2 — десорбция с поверхности стекла;
- 3 — задержание целлофановым ультрафильтром;
- 4 — осаждение при центрифугировании.

Экспериментальные методы исследования ионно-молекулярного состояния радионуклидов

Задачи метода – установить степень окисления и химические формы существования радионуклидов.

Основной метод – метод **изотопных носителей**.

Основан на полной идентичности химических и физико-химических свойств изотопов средних и тяжелых элементов.

Для установления распределения радионуклидов по комплексованным формам используют традиционные методы физической химии, основанные на определении констант устойчивости.

Метод изотопных носителей

Пример:

при получении радионуклида S^{35} по реакции $Cl^{35}(n,p) S^{35}$ облучением водного раствора KCl сера может находиться в следующих химических формах:
 S^{-2} , SO_3^{-2}

Добавляют изотопные носители (по несколько мг) $Na_2 SO_3$, $Na_2 SO_4$, $Na_2 S$, разделяют их и измеряют активность каждой фракции, контролируя баланс активности.

Критерием полноты разделения химических форм является величина удельной активности фракции, которая не должна зависеть от числа ступеней очистки

Способы перевода радионуклидов из коллоидной формы в ионную/молекулярную

В радиохимических исследованиях наличие коллоидного состояния радионуклида крайне нежелательно. Для перевода радионуклидов из коллоидной формы в ионную/молекулярную рекомендуют:

- предварительную очистку растворителя;
- увеличение кислотности раствора;
- добавление комплексообразующих реагентов и удерживающих носителей;
- выбор условий хранения – сокращение времени хранения, выбор материалов и т.п.

Состояние радионуклидов в газовой фазе

В газовой фазе состояние радионуклидов характеризуется также как и в жидкой фазе:
(i) степенью окисления; (ii) химической формой;
(iii) степенью дисперсности вещества.

Источники радионуклидов в газовой фазе:

- ядерные реакции с космическим излучением;
- эманирование радона с земной поверхности;
- «атомы отдачи», сопровождающие радиоактивный распад в конденсированных средах;
- антропогенные радионуклиды, попадающие в атмосферу при испытаниях ядерного оружия, работе ядерных реакторов, проведении химических операций, техногенных авариях и пр.

Формы существования радионуклидов в газовой фазе

1. в виде атомов или молекул (молекулярно-дисперсное состояние) - радионуклиды элементов, для которых характерно газообразное состояние: инертные газы, галогены, летучие оксиды (RuO_4) и т.п.
2. в виде взвешенных частиц – *аэрозолей*, которые могут быть адсорбционными системами или состоять непосредственно из соединения радионуклида.

Наибольшей устойчивостью обладают аэрозоли с размерами частиц $<10^{-6}$ м (до 10^{-8} м)

Методы изучения состояния радионуклидов в газовой фазе те же, что и в жидкой.

Состояние радионуклидов в твердой фазе

Объекты исследования – минералы, содержащие радиоактивные элементы, облученные мишени, отвержденные радиоактивные отходы и т.п.

В твердой фазе состояние радионуклидов характеризуется: (i) степенью окисления; (ii) химической формой, (iii) положением в кристаллической решетке (вместо степени дисперсности для жидкой и газовой фазы)

Радиоактивные изотопы входят в узлы кристаллической решетки или «застревают» в междоузлиях. Под действием излучения кристаллическая решетка может разрушаться .

Методы изучения состояния радионуклидов в твердой фазе

1. Метод динамического выщелачивания - обработка твердого вещества растворами, не растворяющими основное вещество, но вымывающими примесные элементы из междуузлий.
2. Метод изотопных носителей (после растворения твердого вещества)
3. Гамма-резонансная спектроскопия (эффект Мессбауэра) – не требует предварительного растворения твердого вещества.